



TITLE:

TmTeの磁性における電気四重極モーメントの効果(修士論文(1993年度))

AUTHOR(S):

松村, 武

---

CITATION:

松村, 武. TmTeの磁性における電気四重極モーメントの効果(修士論文(1993年度)). 物性研究 1994, 62(3): 459-481

ISSUE DATE:

1994-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/95344>

RIGHT:

## TmTe の磁性における電気四重極モーメントの効果

東北大・理 物理学第二専攻 松村 武

(1994年3月31日受理)

### 目次

第1章	序論
§ 1-1	総論
§ 1-2	TmTeについてのこれまでの研究
第2章	実験方法
§ 2-1	試料作製
§ 2-2	測定方法
第3章	結果と考察
§ 3-1	帯磁率(First order susceptibility)
§ 3-2	弾性定数
§ 3-3	Third order susceptibility
§ 3-4	磁化
§ 3-5	比熱
第4章	まとめ
Appendix	
参考文献	
謝辞	

### 要旨

TmTeの単結晶を作製し、常圧下における2価の半導体としての基礎物性を測定した。弾性定数は横波 $C_{44}$ モードに大きなソフトニングがあり、磁化は高磁場で大きく抑制され、磁場中のSchottky比熱も特徴のある振舞いを示した。解析の結果、これらはすべて結晶場で分裂した $\Gamma_8$ に起因する電気四重極モーメントによる効果として統一的に理解できることが分かった。また、電気四重極秩序と考えられる相転移を1.7Kに新しく発見した。

## 第1章 序論

## § 1-1 総論

TmモノカルコゲナイドはNaCl構造をなす物質で、カルコゲン(S, Se, Te)の違いにより実に多彩な物性を示す。TmTeは2価( $4f^{13}$ )の磁性半導体であるが、TmSeはhomogeneousな価数揺動物質で2価と3価の中間の原子価を持つ。そしてTmSは3価金属であり、電気抵抗は近藤効果的な振舞いを示す。この中でも特にTmSeは、その異常な性質ゆえに過去多くの研究がなされてきた<sup>[1]~[4]</sup>。

カルコゲンがTeからSに移るにつれて、Tmの価数が2価から3価へ変わるということは、例えば格子定数から知ることができる。Fig.1.1は稀土類モノカルコゲナイドの格子定数を示したものである。TmTeは2価のライン上、TmSは3価のライン上にあるのに対し、TmSeは2価と3価の中間にきている。また帯磁率からも、Fig.1.2に示すように、TmTeからTmSにかけてeffective momentが2価から3価へと移って行くのが分かる。

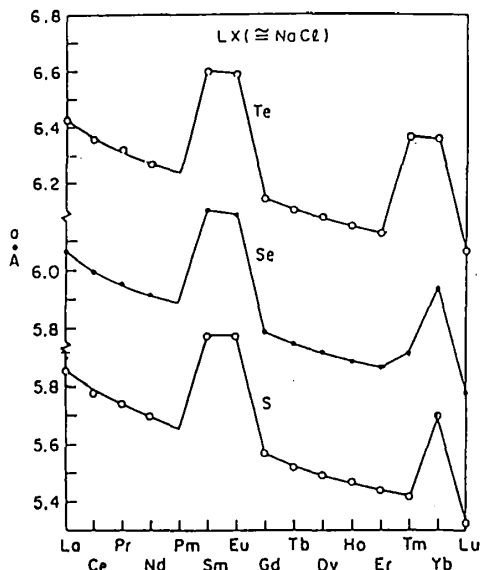


Fig.1.1 稀土類モノカルコゲナイドの格子定数 ([1]より転載)。

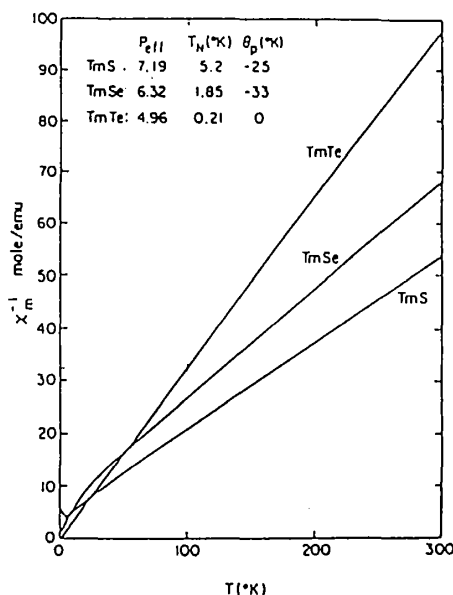


Fig.1.2 Tmモノカルコゲナイドの逆帯磁率 ([1]より転載)。

Fig.1.3にはTmモノカルコゲナイドの電子構造の模式図を示してある<sup>[2]</sup>。TmTeではTeの5p軌道から成るpバンドとTmの5d軌道から成るdバンドとが作るエネルギーギャップの中に $4f^{13}$ のレベルがあり、TmTeは2価の半導体となっている。TmSeになるとカルコゲンのイオン半径が小さくなり、Tmの5d軌道の重なりが増すためConduction Bandが下がってきてfレベルにさしかかってくる。このような状況下ではTmSeは金属になるはずであるが、実験では絶縁体的であり、また磁場や圧力に対して極めて異常な振舞いをする<sup>[3][4]</sup>。さらにConduction Bandの下がったTmSでは近藤効果的な振舞いを示し、この傾向は28kbarの圧力をかけても消えない<sup>[5]</sup>。

Conduction Bandが下がってくるという状況は、TmTeに圧力をかけることでも実現されるはずである。従ってTmイオンが2価から3価へ至るプロセス、すなわちTmTeからTmSそしてnormalな3価金属までのプロセスを、圧力によって連続的に追っていくことが期待できる(Fig.1.4).

そのためにはまず常圧下のTmTeの物性がよく理解できていなければならない。それは基本的には局在 $4f^{13}$ 電子系として理解できるはずであるが、次章に示すように実験、理解共に不十分である。そこで以上ような展望のもと、本研究ではそのスタート地点である常圧下のTmTeについての基礎物性を明らかにすることを目的としている。

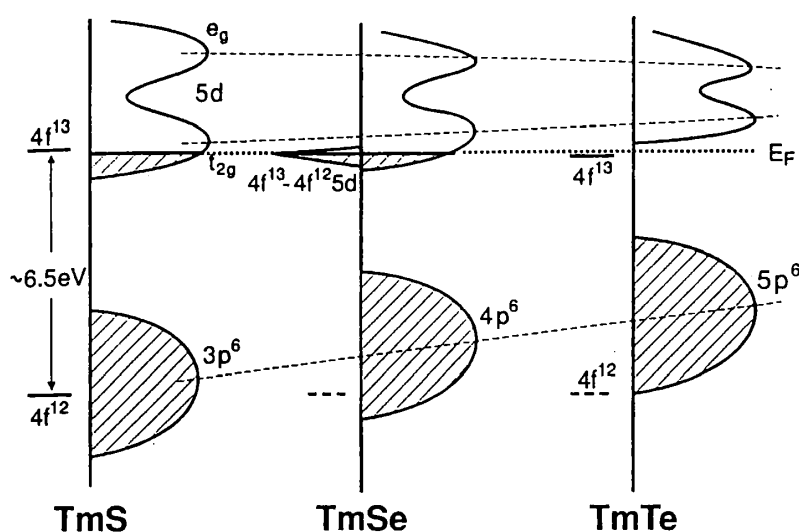


Fig.1.3 Tmモノカルコゲナイドの電子構造の模式図([2]より転載).

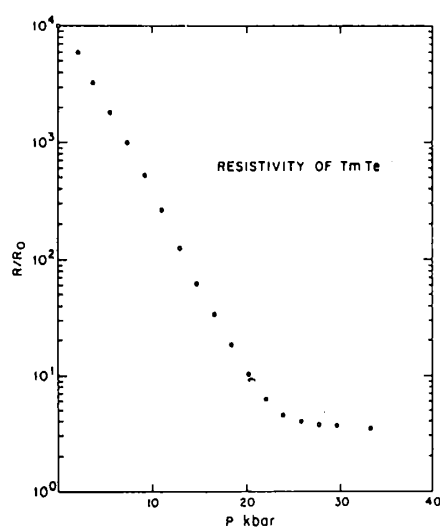


Fig.1.4 室温におけるTmTeの電気抵抗の圧力変化 ([6]より転載)。圧力によってエネルギーギャップがつぶれていくとともにキャリア数が増加して抵抗が小さくなり、30kbar以上ではギャップがつぶれてTmイオンが3価になるため抵抗が変化しなくなるものと考えられる。

## § 1-2 TmTe についてのこれまでの研究

ここでこれまでに報告されてきた研究結果を簡単にまとめておく。Fig.1.5は比熱のデータである<sup>[1]</sup>。5K付近にブロードなピークがあり、結晶場によるSchottky比熱と考えられている。Fig.1.6は[100]方向の磁化のデータである<sup>[7]</sup>。Tm<sup>2+</sup>は4f<sup>13</sup>でHund's ruleによれば基底状態はJ=7/2であるから、full momentで4 $\mu_B$ であるはずが、10Tかけても3 $\mu_B$ もでていない。Fig.1.7, Fig.1.8は弾性定数と熱膨張のデータであり、この2つのデータを説明するために $\Gamma_8(0)-\Gamma_7(10)-\Gamma_6(16K)$ という結晶場のレベルschemeが提案された<sup>[8]</sup>。このレベルschemeによると、Schottky比熱はFig1.5に書き込んだ点線のようになり、傾向はよくあう。もし $\Gamma_8$ が基底状態でないとして、doubletを基底状態に持ってくると、比熱のピークの高さは8J/mol Kにも達するので全く合わない。また、Fig.1.2に示したように逆帯磁率に結晶場による効果がほとんど見えないことも、このくらいの小さな分裂幅であることを示唆している。

しかし、この結晶場から磁化曲線を予測すると(Fig.3.6), 1.5K, 10Tで4 $\mu_B$ 近いモーメントが出るはずであり、実験結果は説明できていない。また、実際の格子定数を持った格子点に点電荷を置くモデルでは、結晶場準位は $\Gamma_7-\Gamma_8-\Gamma_6$ の順になり、totalの分裂幅はeffective chargeを2価とすると約150Kになる。Ybモノプニクタイトの結晶場はこの順になっており、分裂幅も数百Kである。なぜTmTeで準位が逆転し、分裂幅も小さいのかは分かっていない。

ネール点については2つの報告がある。1つはOttらによる交流帯磁率によるもので、 $T_N=0.21K$ である<sup>[7]</sup>。もう1つはLassaillyらの中性子散乱の実験によるもので、 $T_N=0.45K$ である<sup>[9]</sup>。また、彼らはorderd momentの大きさが2.3 $\mu_B$ であることから、 $\Gamma_8$  ground stateによるオーダーであると主張している。

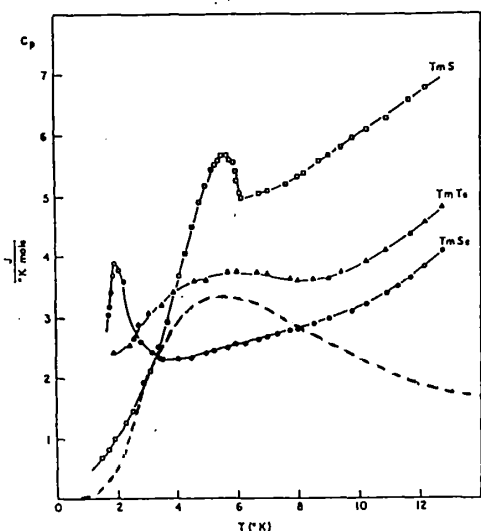


Fig.1.5 TmTe, TmS, TmSeの比熱 ([1]より転載).  
点線はFig.1.9の結晶場schemeによる計算値。

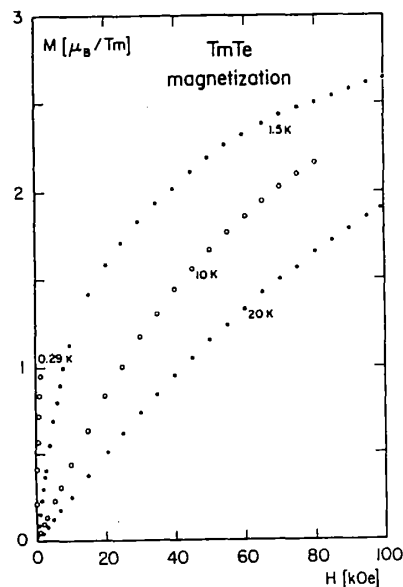


Fig.1.6 TmTeの[100]方向の磁化 ([7]より転載)。

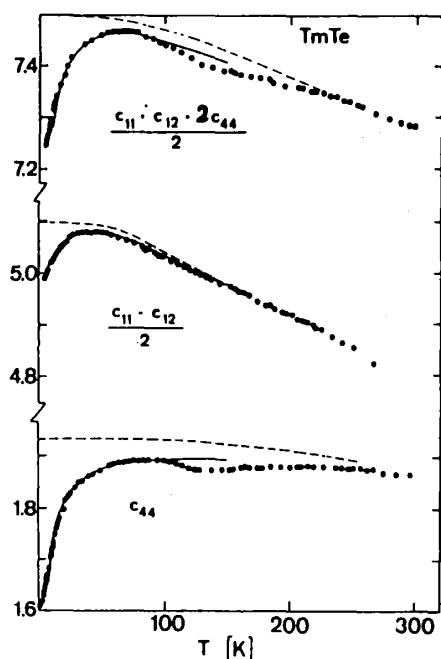


Fig.1.7 TmTeの弾性定数の温度変化 ([8]より転載) .

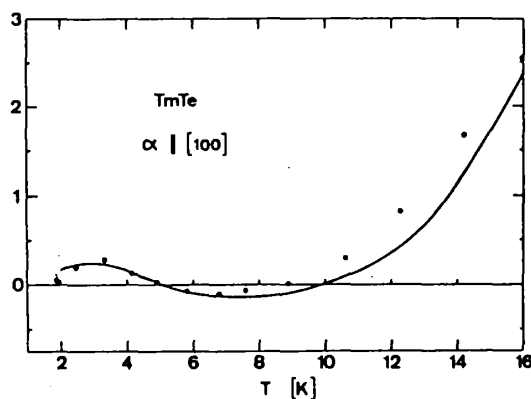


Fig.1.8 TmTeの熱膨張 ([8]より転載) .

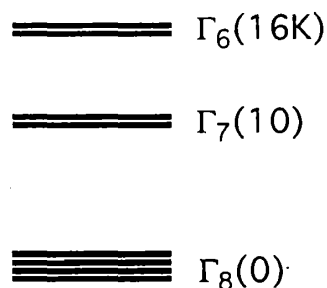


Fig.1.9 弾性定数と熱膨張の結果から、Ottらが提案した結晶場のレベルscheme.

## 第2章 実験方法

### § 2-1 試料作製

通常、稀土類プニクタイト、カルコゲナイドは高融点、高蒸気圧のためタングステン坩堝を用いた密封系で結晶を作製する<sup>[11][12]</sup>。原料はあらかじめ石英管中で予備反応され、目的の化合物の粉末にしてから坩堝に真空封入される。予備反応をしておかないと、坩堝と坩堝の蓋を電子ビームで熔接するとき坩堝の温度が上昇して、蒸気圧の高いカルコゲンやプニクトゲンは蒸発してしまう。しかし、予備反応を行うことによりそれだけ手順が増え、酸素等の不純物が混入する確率が高くなり、また石英管との反応が起こる危険性もでてくる。そこで、蒸気圧の比較的低いTeやSb等の化合物は、予備反応をせずに原料を直接タングステン坩堝に真空封入することが多い。

Tmモノカルコゲナイドは予備反応を行っても目的の1:1の化合物ができず、また石英

管との反応が容易に起こるため、石英管中での予備反応は非常に難しい．そこで今回作製したTmTeは予備反応を行わずに、Tm:Te = 1:1の原料を直接坩堝に真空封入して結晶作製を行った．坩堝は高周波加熱によりTmTeの融点以上に加熱され、Bridgeman法により単結晶を作製した．その結果、きれいな碧開面を持ったcmオーダーの大きな単結晶が得られた．X線Debye-Scherrer法により求めた格子定数は6.357 Åで、diffraction patternには他相は見られなかったが、Debye写真でみるとわずかに他相の混入が認められた．

試料の評価の一つとして電気抵抗の測定結果をFig.2.1に示す．このupper partとlower partは同じインゴットから取り出した試料であるが、坩堝内での場所によって図に示したような違いが出た．ただし、これらは2層に分離しているのではなく、連続的につながっているものである．どちらの抵抗も降温とともに上昇し続け、半導体であることを反映している．lower partは2.8Kと300Kの比で33.8倍、upper partは10Kと300Kの比で $10^5$ 倍の変化であった．Fig.2.2には $\log \rho - 1/T$ でプロットした図を示す．upper partの試料について80K以上で $\rho \propto \exp(\Delta/T)$ から求めた $\Delta$ は580Kであった．

実験に十分な大きさの単結晶を用意する必要があるために、これ以後の測定には抵抗の小さいと思われるlower partの試料を用いた．

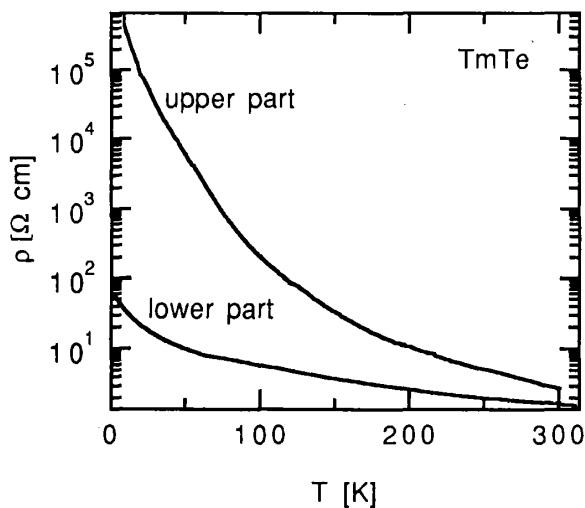


Fig.2.1 同じインゴットから取り出した2つの試料の電気抵抗．

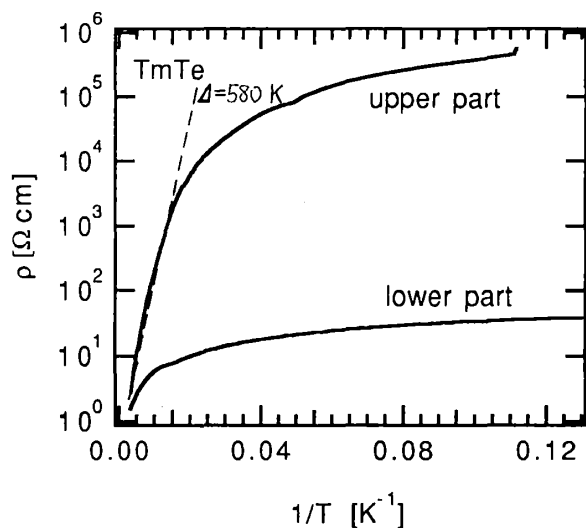


Fig.2.2 電気抵抗の $\log \rho - 1/T$ プロット． $\Delta$ は $\rho \propto \exp(\Delta/T)$ の式による．

## § 2-2 測定方法

### ●電気抵抗

電気抵抗は直流四端子法で測定した．試料の寸法は $3 \times 0.7 \times 0.7$  mm程度である．試

料の端子部分に金を蒸着し，その上から銅線で接触をとり，さらに銀ペーストで固定した．室温における端子間の抵抗は lower partは数十 $\Omega$ ， upper partは数百 $\Omega$ であった．なお，upper partの試料は10K位の低温になると端子間の抵抗が10M $\Omega$ を超えてしまう．そのため普通の定電流電源では電流が流れなくなり，また普通のDigital Voltmeterでは入力インピーダンスが小さく，正しい電圧が読み取れなくなる．そこで，電源には乾電池を使用し，電圧の読み取りには入力インピーダンス $10^{14}$ M $\Omega$ のエレクトロメータを使用した．

### ●帯磁率

東北大学理学部遠藤研究室でSQUID磁束計を使用した．

### ●磁化

引き抜き法で測定した．標準試料はNiである．

### ●比熱

断熱法で測定した．試料の質量は211.9mgで，磁場の方向は[100]方向である．アデンダとの熱接触のためアピエゾンNグリース20mgで固定し，さらに磁場中で試料が飛ばないように銅線でアデンダに縛りつけた．この銅線による比熱はアデンダと比べてもほとんど無視できる．

### ●弾性定数

東北大学科学計測研究所，後藤研究室において位相比較法による音速測定装置を用いて測定した<sup>[13]</sup>．

## 第3章 結果と考察

本章では実験結果を示し，それについて解析を行う．基本的には局在した $4f^{13}(\text{Tm}^{2+}, J=7/2)$ の立場にたち，それに加わる結晶場，そして四重極－歪み相互作用，四重極－四重極相互作用を考慮して解析を行う．理論式はAppendixを参照されたい．

### § 3－1 帯磁率 (First order susceptibility)

Fig.3.1に帯磁率とその逆帯磁率の温度変化を示す．高温から低温までよくCurie-Weiss則に従っており， $4f$ 電子系がよく局在していることを示している．逆帯磁率から求めたeffective moment  $\mu_{\text{eff}}$ と常磁性Curie温度 $\theta_p$ は，100K～300Kで $4.58\mu_B$ と6.5K，2K～100Kで $4.77\mu_B$ と－1.3Kであった． $\text{Tm}^{2+}$  free ion から予想されるeffective momentは $4.54\mu_B$ であるから，ほとんど2価であることが分かる． $4.54\mu_B$ より大きなモーメントがでてるのは恐らく3価のイオンが混じっているためであろう．



帯磁率は1.7KまでずっとCurie-Weiss則に従っており、結晶場による逆帯磁率の異常がほとんど見られないことから、結晶場は存在するとしても非常に分裂幅の小さいものであると考えられる。

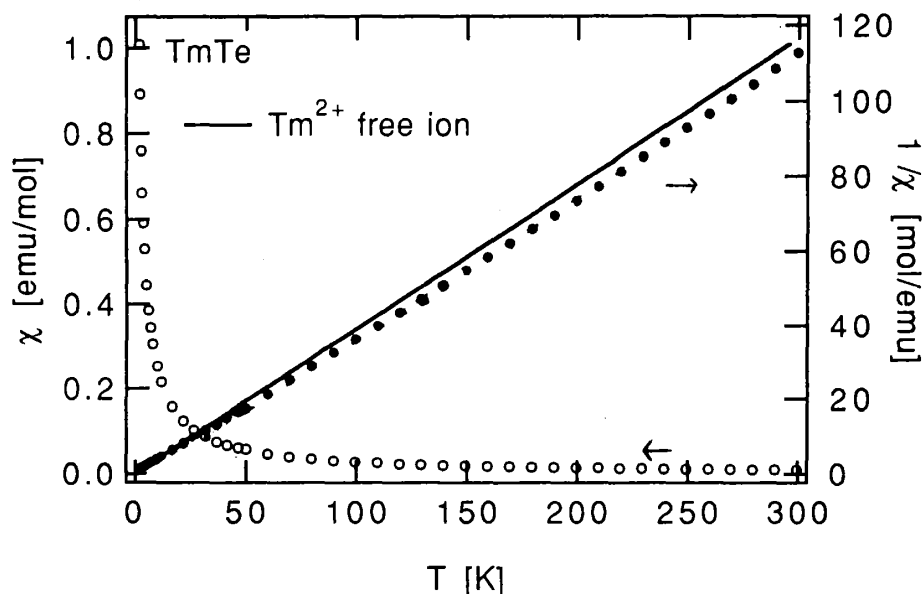


Fig.3.1 TmTeの帯磁率と逆帯磁率。測定磁場は3000Gaussで、磁場方向は[100]。

### § 3 - 2 弾性定数

Fig.3.2に $C_{44}$ 、Fig.3.3に $C_{11}$ の温度変化を示した。 $C_{44}$ では80K付近から2Kまでで20%程のソフトニングが起きている。従って、四重極-歪み相互作用が存在し、また結晶場で分裂した $\Gamma_8$ がこの温度スケールに対してエネルギー的に低い位置にあることを示している。 $C_{11}$ では20K付近からソフトニングがみられ、3K付近でまた急激に変化する。

また、 $C_{44}$ では2.17K、 $C_{11}$ では1.79Kにおいて、比熱で見られた転移に対応すると考えられる転移が見つかった。

実線は式(A-3),(A-6)による $C_{44}$ と $C_{11}$ のfitting結果である。結晶場は現段階で最も可能性が高いと思われるlevel schemeとして $\Gamma_8(0)-\Gamma_7(10)-\Gamma_6(16K)$ を用いた。以後の解析も同じである。Backgroundは四重極-歪み相互作用が存在しないときに予想される弾性定数の温度変化である。 $C_{44}$ はよく合っているが、 $C_{11}$ の方はあまりよく合わなかった。特に3K付近の急激な変化は何によるものなのか不明である。

fittingの結果 $K^e$ と $K^y$ はともに負になり、四重極モーメント間に反強磁性的な相互作用が働いていることが分かる。 $G^e$ と $G^y$ は(A-14)で定義したパラメータで、弾性定数のfittingで求めたパラメータから計算した。絶対値はともかく、符号や $G^e$ と $G^y$ の相対的な比はこれで見積もることができるであろう。

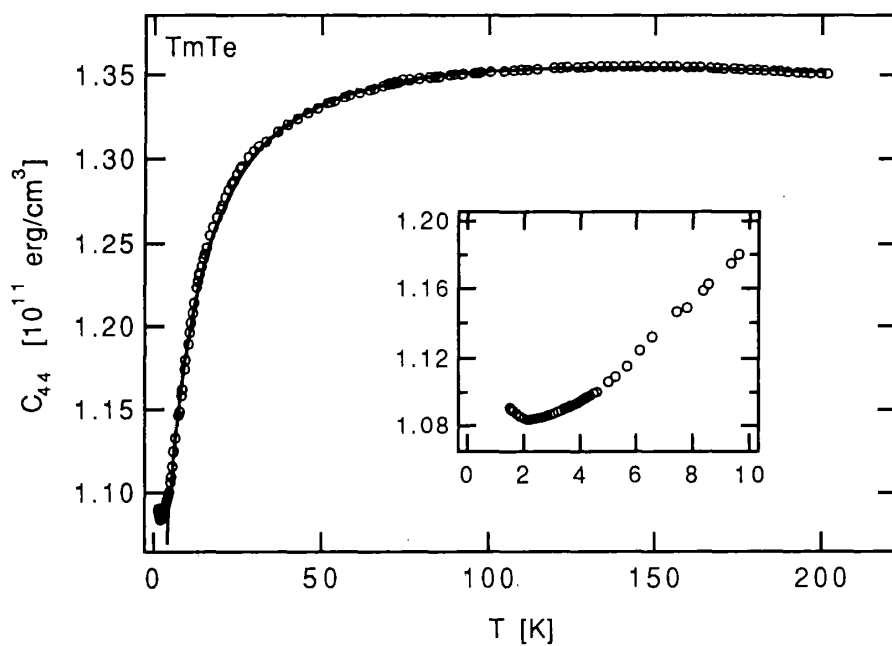


Fig.3.2 弾性定数 $C_{44}$ の温度変化. 実線は $B.G=(1.397-0.00015T)*10^{11}[\text{erg}/\text{cm}^3]$ ,  $B^E=136[\text{K}]$ ,  $K^E=-0.29[\text{K}]$ による計算値である. その結果 $G^E=-0.146[\text{K}]$ となる.

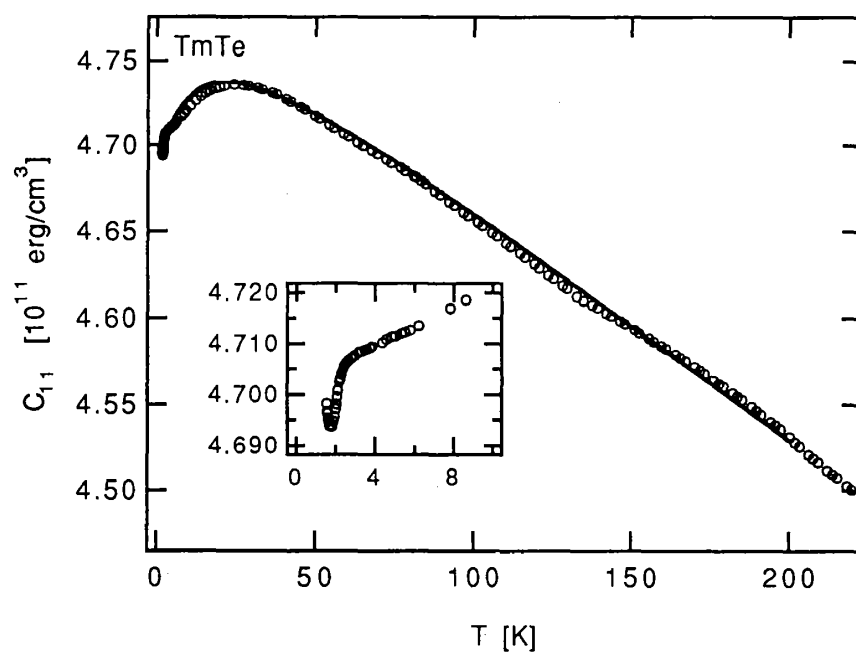


Fig.3.3 弾性定数 $C_{11}$ の温度変化. 実線は $B.G=(4.805-0.00135T)*10^{11}[\text{erg}/\text{cm}^3]$ ,  $B^Y=20[\text{K}]$ ,  $K^Y=-0.03[\text{K}]$ による計算値である. その結果 $G^E=-0.028[\text{K}]$ となる.

### § 3 - 3 Third order magnetic susceptibility

弾性定数の温度変化では四重極-歪み相互作用によるソフトニングがみられ、また  $\Gamma_8$  は四重極モーメント（ここでは  $Q_{zz}$  のこと）を持つことから、四重極による効果を調べるため、third order magnetic susceptibilityを測定した<sup>[14]</sup>。third order magnetic susceptibilityは、低磁場における磁化  $M$  を  $M = \chi_1 H + \chi_3 H^3$  と書いたときの  $\chi_3$  である。測定結果をFig.3.4, Fig.3.5に示す。[111]方向より[100]方向のほうが絶対値が大きいことから、低磁場では[111]より[100]の方が早く磁化が寝てくる、すなわち[100]より[111]の方が磁化が大きいということになる。実際、0.7Tでは[100]より[111]の方が磁化は大きい。

図に示した点線はfree ionから期待される  $\chi_3$  と、 $\Gamma_8(0) - \Gamma_7(10) - \Gamma_6(16K)$  の結晶場のみから期待される  $\chi_3$  である。

実線は四重極の効果も取り入れた計算である。 $\theta^* = 0.5K$  というのは  $\chi_1$  を合わせるために取り入れたもので、 $\chi_3$  にはほとんど効いてこない。実際、結晶場と  $\theta^* = 0.5K$  だけを考えて  $G = 0$  とすると、結晶場だけから予測される曲線よりわずかに下がるだけでほとんど変わらない。ここで  $G^E$  や  $G^Y$  を四重極モーメントの効果として取り入れると、図に示したように、実験結果の傾向がよく出てくる。 $G^E = -0.05K$  と  $G^Y = -0.5K$  というのはこの後の磁化のデータを説明するためのパラメータと同じものを使った。

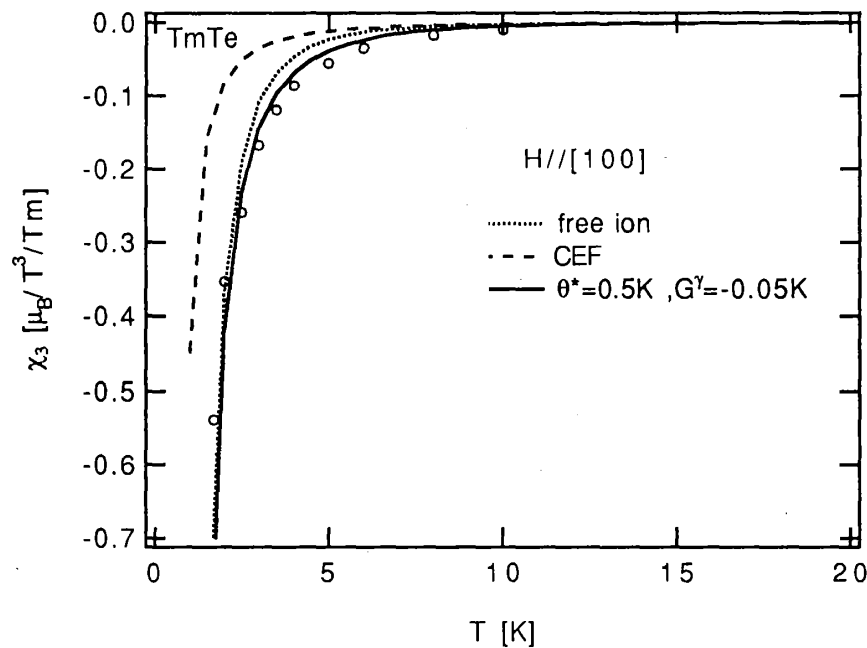


Fig.3.4 [100]方向のthird order magnetic susceptibility. 実線は式(A-14)による計算結果である。

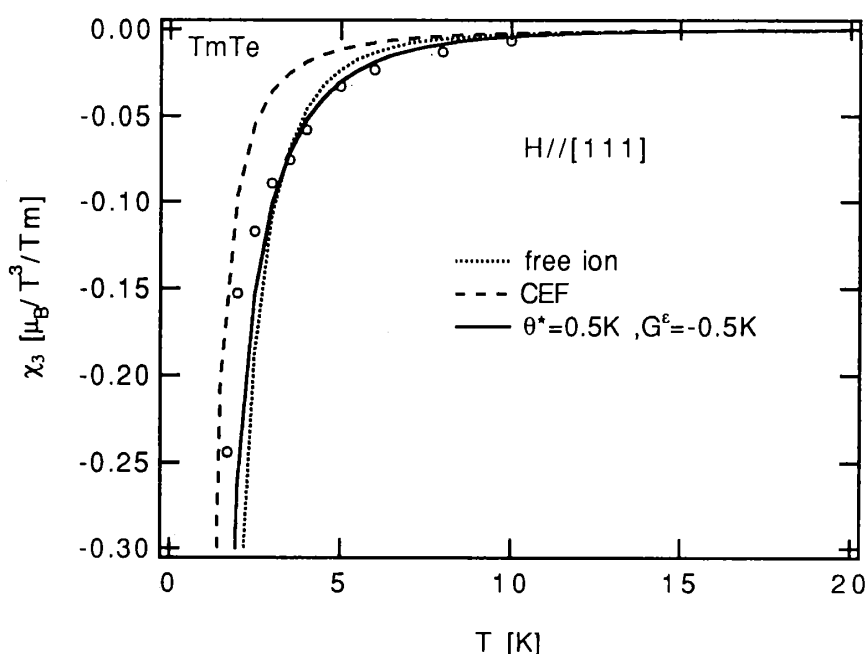


Fig.3.5 [111]方向のthird order magnetic susceptibility. 実線は式 (A-14)で $\gamma$ を $\epsilon$ にした式による計算結果である.

### § 3-4 磁化

Fig.3.6に[100]方向の磁化曲線, Fig.3.7に[111]方向の磁化曲線を示す. また, 結晶場だけを考えたときに予想される磁化曲線も示した. 実験ではいかに磁化が抑えこまれているかが分かる. なぜこのように磁化が抑えられているのだろうか.

そこで, (A-9), (A-16)のハミルトニアンを摂動ではなくフルに対角化して, MとQあるいはPに関してself-consistentな固有値と固有ベクトルを求めることにより, 磁化を計算した. M,Q(P)はZを分配関数として(A-10)から次の式で計算される.

$$M = \frac{1}{Z} \sum_m \langle m | -g\mu_B J_z | m \rangle e^{-E_m/k_B T} \quad (H//[100] \text{ and } H//[111])$$

$$Q = \frac{1}{Z} \sum_m \langle m | O_2^0 | m \rangle e^{-E_m/k_B T} \quad (H//[100]), P = \frac{1}{6Z} \sum_m \langle m | O_2^0 | m \rangle e^{-E_m/k_B T} \quad (H//[111])$$

ここで,  $|m\rangle$ は(A-9), (A-16)の固有関数である. 計算結果はFig.3.8とFig.3.9である. 四重極モーメントの効果(歪みの効果)を取り入れることにより, 磁化が抑えこまれている様子が非常によく再現されている. ここでも $\theta^* = 0.5\text{K}$ とおいているが, これは結果にはほとんど効いていない.  $1.7\text{K}$ で合っていないのは, 転移点近傍にあたっており, 四重極モーメント間の相関が発達しているためであろう.

ここで, なぜ四重極モーメントの効果を取り入れると磁化が抑えこまれたのかについて考えてみる. 方向は[100]とし, (A-9)のハミルトニアンにおいて $J_z$ と $O_2^0$ を, 単純に磁気モーメントと四重極モーメントを表わす古典的な量であると考えれば, 単位体積あたりのエネルギーは次のようになる.

$$E = NE_{\text{CEF}} - Ng\mu_B J_z H - \frac{1}{2}nN^2 g^2 \mu_B^2 J_z^2 - \frac{1}{2}NGQ^2$$

ここで、 $Q^2 = (3J_z^2 - J(J+1))^2$ であるから、 $G < 0$ だと、 $J_z$ が大きくなればなるほど四重極の項は $J_z^4$ でエネルギー的に損をしていく。つまり、Zeemanエネルギーと歪みエネルギーがちょうど安定条件(A-10)を満たすような状態で磁化と歪みとが生じているのである。従って、磁化を考えるときには、Zeemanエネルギーのみならず、その背景となる結晶の歪みをも考慮しなければならない。

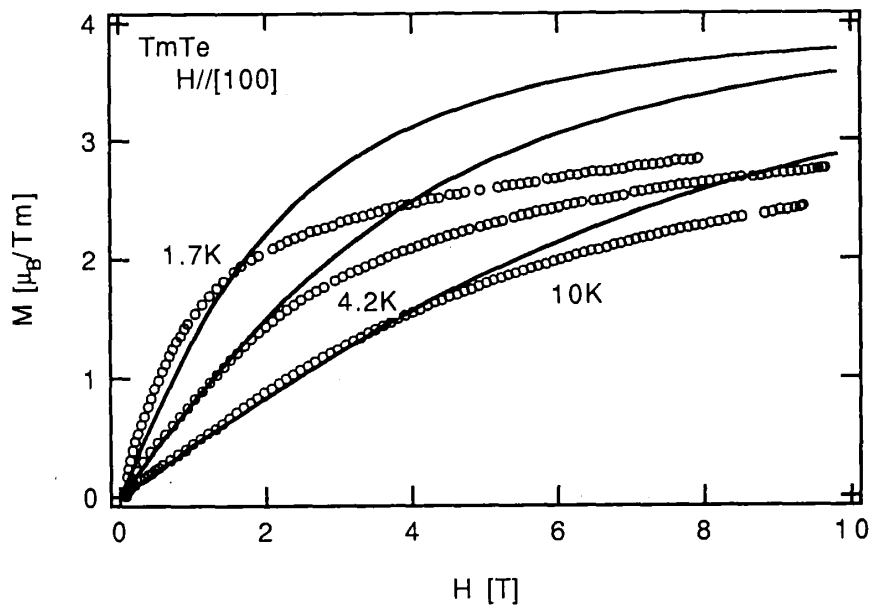


Fig.3.6 [100]方向の磁化曲線と結晶場だけを考えたときの計算値.

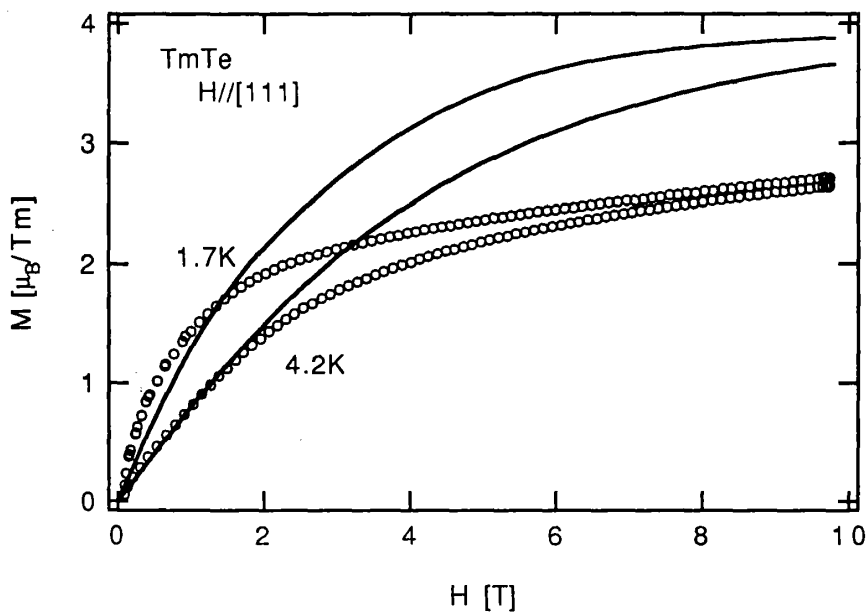


Fig.3.7 [111]方向の磁化曲線と結晶場だけを考えたときの計算値.

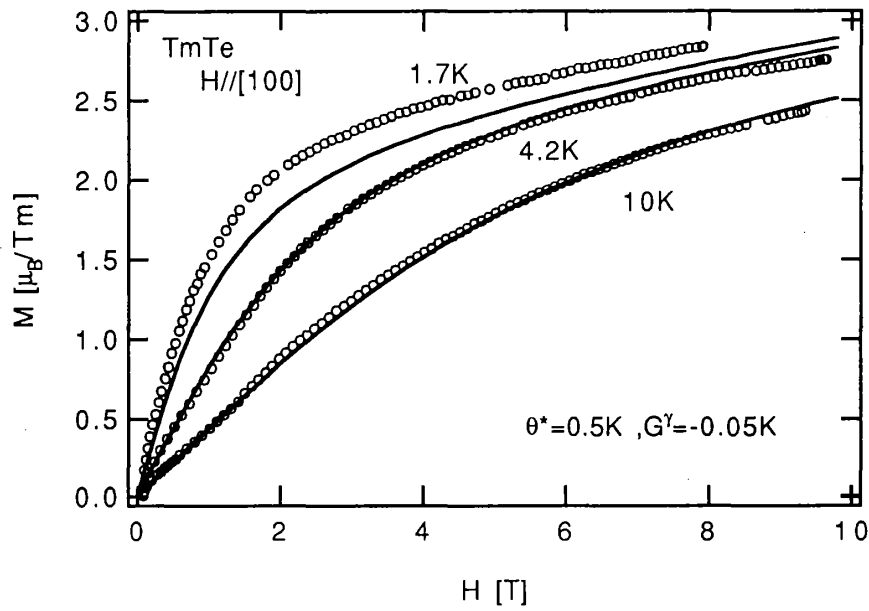


Fig.3.8 四重極モーメントの効果を取り入れた, [100]方向の磁化のfitting結果.

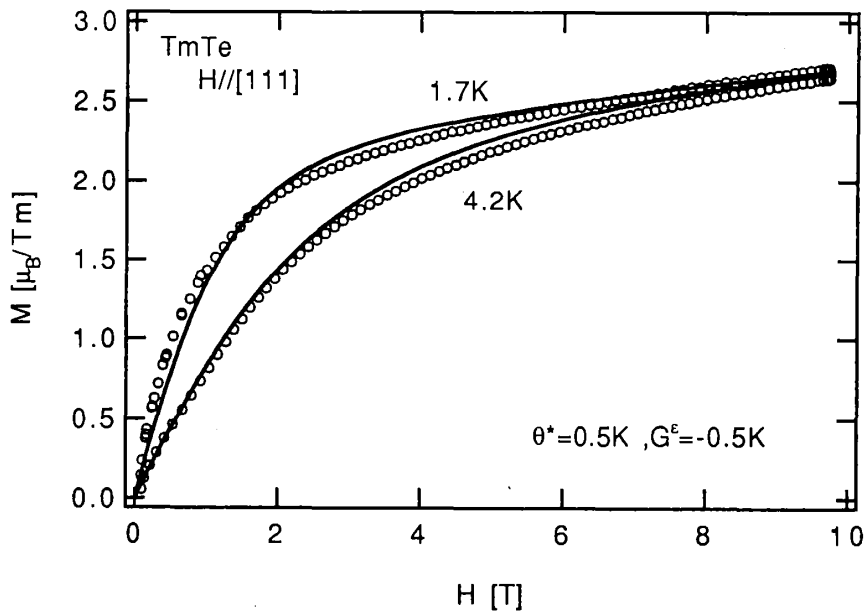


Fig.3.9 四重極モーメントの効果を取り入れた, [111]方向の磁化のfitting結果.

では, このとき歪み(Q or P)はどうなっているのだろうか. Mと同時にself-consistentに計算されたQとPをFig.3.10に示す. これを実証するためには磁歪の測定が必要である.

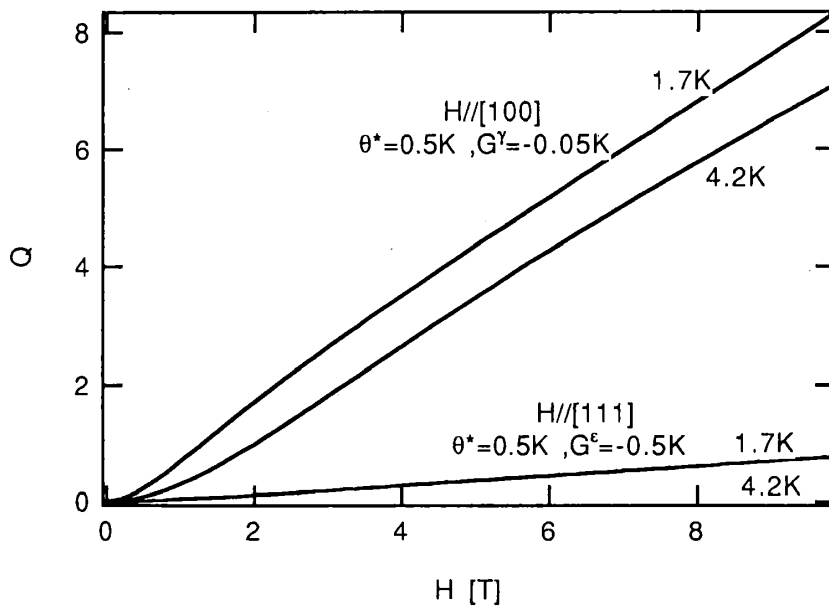


Fig.3.10 磁化の計算と同時にself-consistentに求められた四重極モーメントQ. ([111]方向のときはP).

### § 3-5 比熱

Fig.3.11に比熱の結果を示す. やはりここでも零磁場では5K付近にBroadなピークが存在し, 結晶場によるSchottky比熱と考えられる. 点線は第1章で示した $\Gamma_8(0) - \Gamma_7(10) - \Gamma_6(16K)$ の結晶場から予想される計算値である. このSchottkyピークは, 磁場をかけると徐々に大きくなっていく.

また, 零磁場で1.7Kにおいて何らかの相転移が起きており, これは磁場をかけると高温側にシフトしていき, さらに比熱のピークの高さも高くなっていく. これについては,  $\text{CeB}_6$ との比較で四重極オーダーである可能性が高いと考えられる.

ここではpara領域についての考察を行う. 磁場中でMとQ(P)についてself-consistentに固有状態を求めていくと, Fig.3.12のように, 磁場によって状態が分裂していく様子をプロットすることができる. MとQ(P)は同じ磁場でも温度変化するため, 状態のsplittingの様子も温度によって変わってくる. 磁場を一定に保ったままで, 温度を変えながら各温度での固有エネルギーを計算して行けば, 磁場中でのSchottky比熱を計算することができる. Fig.3.13はその計算によるSchottky比熱である. パラメータは磁化とthird order magnetic susceptibilityの解析に用いたのと同じ値を使用した. 絶対値の違い, つまり比熱のデータで高温側から下りてくる裾, を除くとよく傾向が出ていると思われる. Fig.5.14は結晶場だけを考えたときのSchottky比熱の計算で, 実験とは合っていない.

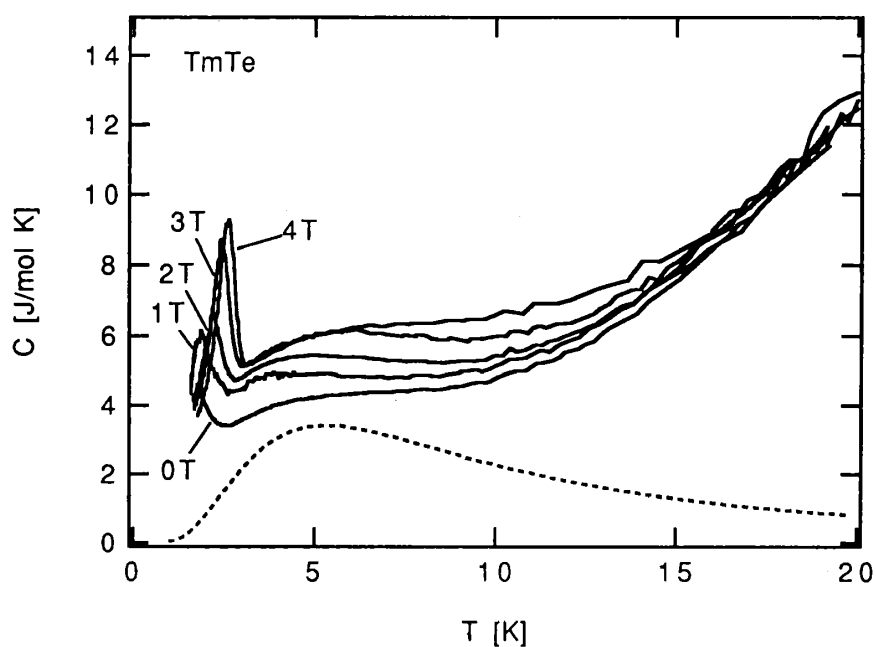


Fig.3.11 TmTeの磁場中比熱. 磁場方向は[100].

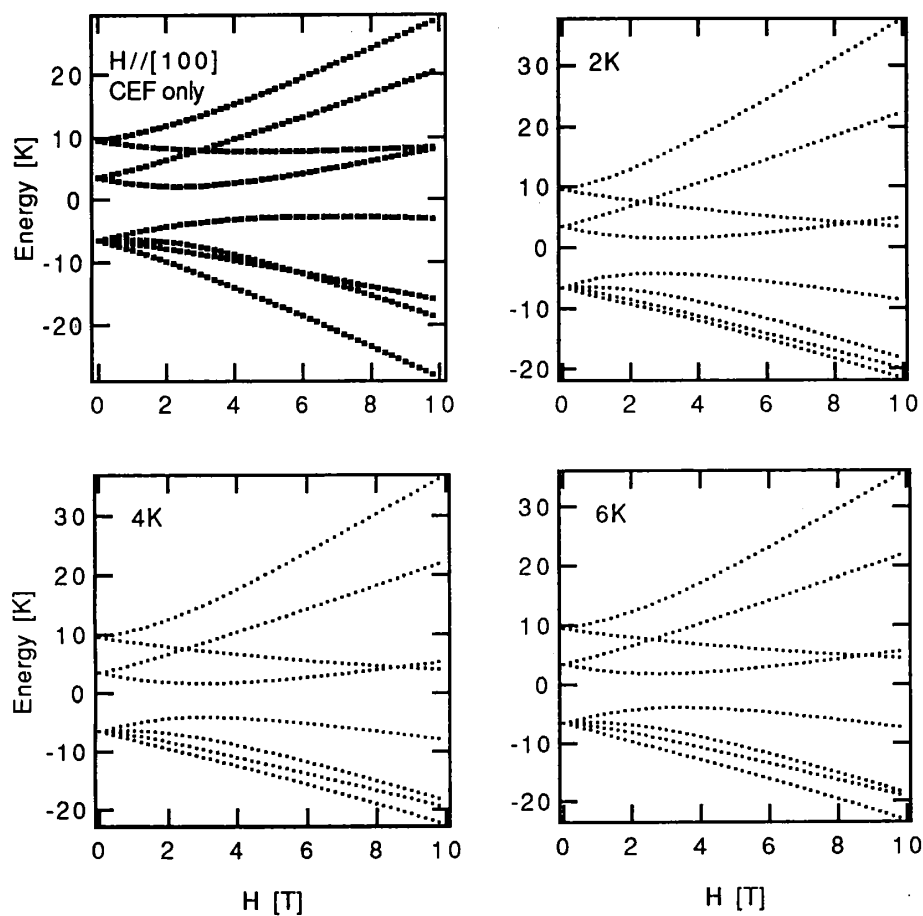


Fig.3.12 磁場によるエネルギー準位の分裂の様子. 結晶場だけのときと, 四重極を取り入れた3つの温度について示す.



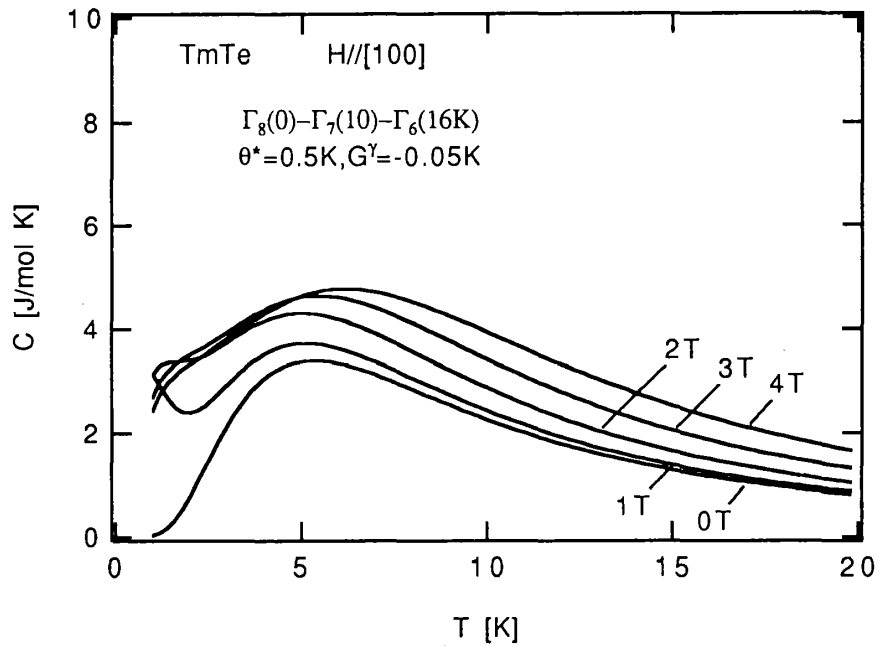


Fig.3.13 四重極モーメントの効果も取り入れたSchottky比熱の計算結果.

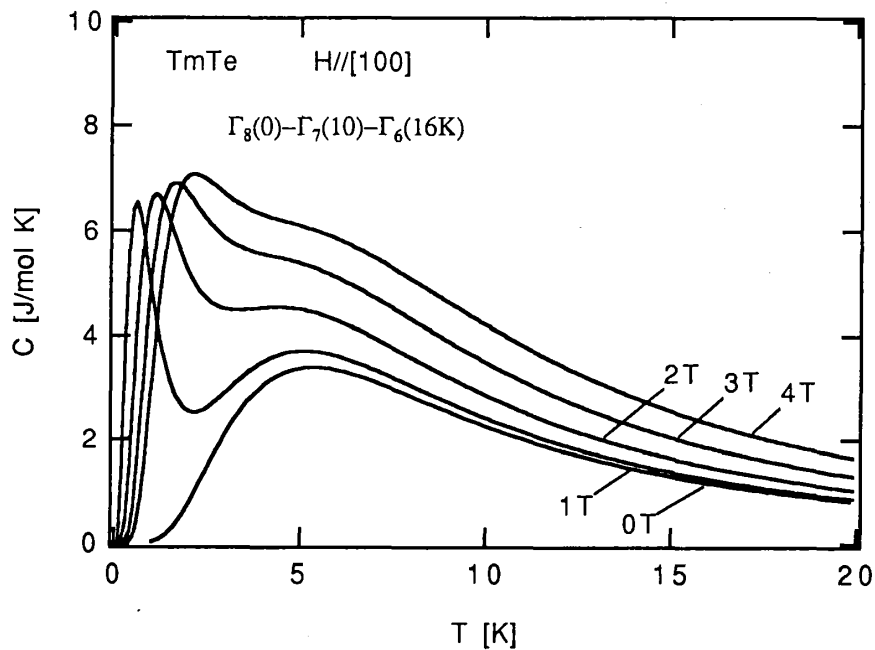


Fig.3.14 結晶場だけを考えたときのSchottky比熱の計算値.

最後に、その高温側の比熱について述べる．Fig.3.15に零磁場のTmTeの比熱と、格子比熱を見積もるための参照物質としてYbTeの比熱を示す．YbTeはTmTeと同じ2価の半導体で、4f電子14個で閉殻を作っており非磁性の参照物質として最適の物質である．実験データでは20K以上でもまだ両者の比熱に差が残っているが、これは現在のところ測定した試料の質量や形状がTmTeとYbTeで異なること等による系統的な誤差であると考えている．この点を考慮し、20K以上でのTmTeの比熱はほとんど格子比熱と

考えて、TmTeの比熱からYbTeの比熱を差し引いた磁気比熱のエントロピーを計算すると、1.7Kの転移点以上で約8J/mol Kのエントロピーを放出している。全部で  $R \log 8 = 17.2 \text{ J/mol K}$  のエントロピーを放出するものと仮定すると、0Kから1.7Kまでで約9J/mol K出るはずである。ところが1.7K以下の比熱を素直に原点まで直線で結んでも4J/mol Kしか出てこない。1.7Kより更に低温で磁気秩序の相転移が起きていると考えたとこの説明はつく。 $T_N = 0.21 \text{ K}$  や  $0.45 \text{ K}$  という報告があることを § 2-2 で触れた。いずれにせよエントロピーを正確に見積もるためには、比熱を今後更に詳しく測定、検討する必要がある。

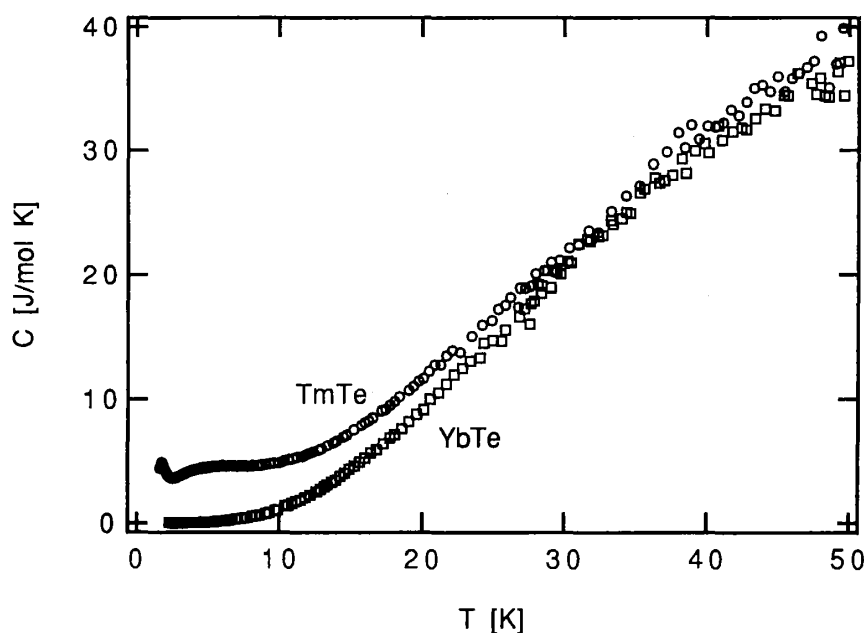


Fig.3.15 TmTeとYbTeの比熱.

## 第4章 まとめ

TmTeの大型単結晶の作成に成功した。しかし、抵抗の変化率が小さいなど伝導には不純物の影響が出ており、今後の高圧下の実験のためにも更なる試料の純良化が必要である。

常圧下でのTmTeの磁性については、para領域では基本的には2価のTmイオンとそれに加わる結晶場からなる系として理解できる。結晶場は実験結果をすべてconsistentに説明するためには $\Gamma_8$ - $\Gamma_7$ - $\Gamma_6$ の順序で、totalの分裂幅は16K程度と小さくなければならない。この順序は点電荷モデルからの予想とは逆である。 $\Gamma_8$ は電気四重極的に縮退しており、それが $C_{44}$ モードのソフトニングとなって現われているだけでなく、磁化や比熱

においても四重極モーメントの効果が大きく効いている。

比熱で見られた1.7Kの転移は四重極オーダーである可能性が高いが、この転移についての研究は現段階では何も行われていないので、これ以上のことを述べることはできない。今後、より低温での実験を行っていく必要がある。

## Appendix

ここでは零磁場での弾性定数、及び磁場中での磁化と歪みを含んだハミルトニアンについて簡単に述べる。

### § A-1 弾性定数 (零磁場) [13]

結晶に歪みを加えることにより、結晶場ポテンシャルが変化する。その変化を歪みについて1次の項まで展開すると、それはイオンの電荷分布による電気四重極モーメントと加えられた歪みとの相互作用として記述される。

まず電気四重極モーメントを次のように定義する。

$$Q_{\alpha\beta} = \int (x_\alpha x_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{A-1})$$

ここで $\rho$ は4f電子の電荷分布である。 $x_\alpha$ と $x_\beta$ は $x, y, z$ を意味する。Fig.A.1には歪みの基準表現とそれに対応する電気四重極モーメント、そしてそれを計算するための等価演算子を示した。

弾性定数 $C_{11}$ は[100]方向の縦波であるから、対応する歪みは $\epsilon_{zz}$ 、つまり $\epsilon_1^\gamma$ と $\epsilon^\alpha$ である。このうち $\epsilon^\alpha$ はエネルギーを一様にシフトさせる働きしかしないから考えなくてよい。また $c_{44}$ は[100]方向の横波であるから、対応する歪みは $\epsilon_{xy}$ 、つまり $\epsilon_1^\epsilon$ である。

歪み $\epsilon_1^\epsilon$ を加えたときのハミルトニアンは次のようになる。

$$H = H_{\text{CEF}} - (B^\epsilon \epsilon_1^\epsilon + K^\epsilon \langle P_{xy} \rangle) P_{xy} \quad (\text{A-2})$$

ここで $B^\epsilon$ は四重極-歪み相互作用の結合定数、 $K^\epsilon$ は四重極-四重極相互作用の結合定数である。格子の弾性エネルギーと4f電子系のエネルギーとを合わせた全系の単位体積あたりの自由エネルギーを歪みで2階微分すると弾性定数が得られ、

$$C_{44} = C_{44}^0 - \frac{1}{2} \frac{N(B^\epsilon)^2 \chi_\epsilon}{1 - K^\epsilon \chi_\epsilon} \quad (\text{A-3})$$

となる。 $C_{44}^0$ は四重極-歪み相互作用が存在しないときの弾性定数である。 $\chi_\epsilon$ は歪み感受率で、次式で表わされる。

$$\chi_\epsilon = \sum_{ik} \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \left( -2 \sum_{jl} \frac{\left| \langle ik | P_{xy} | jl \rangle \right|^2}{E_i - E_j} + \frac{1}{k_B T} \left| \langle ik | P_{xy} | ik \rangle \right|^2 \right) \quad (\text{A-4})$$

括弧内の第一項はVan Vleck項で、第二項はCurie項である。  $\Gamma_8$  の場合Curie項の行列要素が0でないために、低温では  $\chi_e$  が発散し、  $C_{44}$  のソフトニングが生ずる。

同様に、歪み  $\varepsilon_l^\gamma$  を加えたときのハミルトニアンは次のようになる。

$$H = H_{\text{CEF}} - (B^\gamma \varepsilon_l^\gamma + K^\gamma \langle O_2^0 \rangle) O_2^0 \quad (\text{A-5})$$

$C_{11}$ ,  $\chi_\gamma$  も同様に計算され、次のようになる。

$$C_{11} = C_{11}^0 - \frac{2}{3} \frac{N(B^\gamma)^2 \chi_\gamma}{1 - K^\gamma \chi_\gamma} \quad (\text{A-6})$$

$$\chi_\gamma = \sum_{ik} \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \left( -2 \sum_{jl} \frac{\langle ik | O_2^0 | jl \rangle^2}{E_i - E_j} + \frac{1}{k_B T} \langle ik | O_2^0 | ik \rangle^2 \right) \quad (\text{A-7})$$

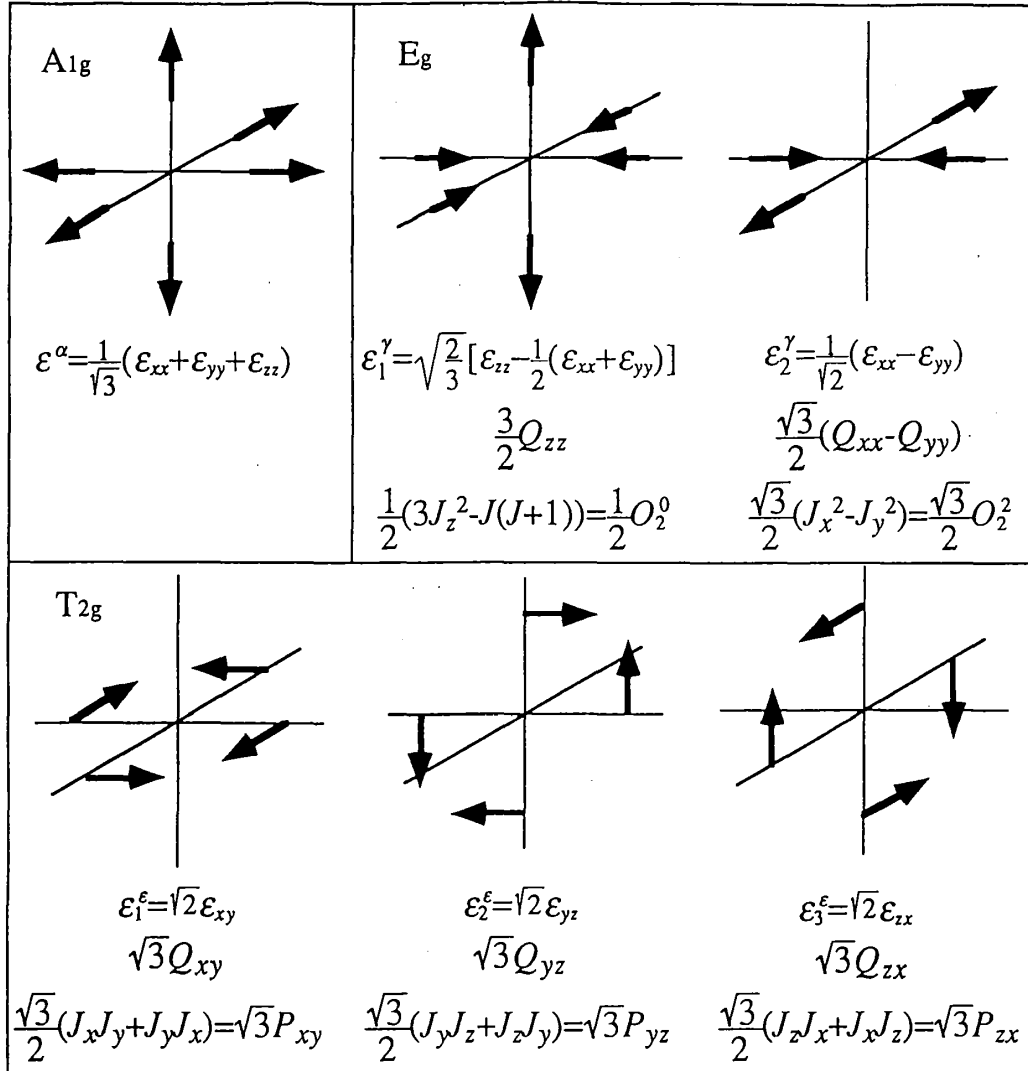


Fig.A.1 歪みの基準表現と対応する電気四重極モーメントおよびその等価演算子。

## § A-2 磁場中での定式化 [14][15]

ここでは磁場中でのハミルトニアンについて述べる。

結晶場のほかにゼーマン項, Heisenberg-typeの等方的交換相互作用 (分子場近似), 等方的四重極-四重極相互作用 (分子場近似), 四重極-歪み相互作用, 弾性エネルギーを考えると, ハミルトニアンは次のようになる. ( $\mu_z = -g\mu_B J_z$  とする).

$$\begin{aligned}
 H = & N[H_{\text{CEF}} + g\mu_B(\vec{H} + n\vec{M}) \cdot \vec{J} \\
 & - K^\gamma(\langle O_2^0 \rangle O_2^0 + 3\langle O_2^2 \rangle O_2^2) - K^\varepsilon(\langle P_{xy} \rangle P_{xy} + \langle P_{yz} \rangle P_{yz} + \langle P_{zx} \rangle P_{zx}) \\
 & - B^\gamma(\varepsilon_1^\gamma O_2^0 + \sqrt{3}\varepsilon_2^\gamma O_2^2) - B^\varepsilon(\varepsilon_1^\varepsilon P_{xy} + \varepsilon_2^\varepsilon P_{yz} + \varepsilon_3^\varepsilon P_{zx})] \\
 & + \frac{1}{2}nM^2 + \frac{1}{2}N\{K^\gamma(\langle O_2^0 \rangle^2 + 3\langle O_2^2 \rangle^2) + K^\varepsilon(\langle P_{xy} \rangle^2 + \langle P_{yz} \rangle^2 + \langle P_{zx} \rangle^2)\} \\
 & + \frac{1}{2}C_0^\alpha(\varepsilon^\alpha)^2 + \frac{1}{2}C_0^\gamma[(\varepsilon_1^\gamma)^2 + (\varepsilon_2^\gamma)^2] + \frac{1}{2}C_0^\varepsilon[(\varepsilon_1^\varepsilon)^2 + (\varepsilon_2^\varepsilon)^2 + (\varepsilon_3^\varepsilon)^2]
 \end{aligned} \quad (\text{A-8})$$

ただし,

$$C_0^\alpha = C_{11}^0 + 2C_{12}^0; \quad C_0^\gamma = C_{11}^0 - C_{12}^0; \quad C_0^\varepsilon = 2C_{44}^0$$

$N$ : 単位体積あたりのイオン数 ;  $n = \theta^*/(\text{Curie定数})$

である.

ここで, [100]方向を $z$ 軸にとって, 磁場を[100]方向にかけるとすると, 0でないのは $M = -Ng\mu_B \langle J_z \rangle$ ,  $\langle O_2^0 \rangle$ ,  $\varepsilon_1^\gamma$ であるから, ハミルトニアンは次のようになる.

$$\begin{aligned}
 H^\gamma = & N[H_{\text{CEF}} + g\mu_B(H + nM)J_z - (B^\gamma\varepsilon_1^\gamma + K^\gamma Q)O_2^0] \\
 & + \frac{1}{2}nM^2 + \frac{1}{2}NK^\gamma Q^2 + \frac{1}{2}C_0^\gamma(\varepsilon_1^\gamma)^2; \quad (Q = \langle O_2^0 \rangle)
 \end{aligned} \quad (\text{A-9})$$

ここで, 単位体積あたりの自由エネルギー $F = -k_B T \log Z$ を計算し,

$$\frac{\partial F}{\partial M} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_1^\gamma} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial Q} = 0 \quad (\text{A-10})$$

より,

$$\varepsilon_1^\gamma = \frac{NB^\gamma}{C_0^\gamma} Q \quad (\text{A-11})$$

となる. また, 結晶場ハミルトニアンの固有関数を元に摂動計算を行い, 低磁場で,

$$M = \chi_1 H + \chi_3 H^3 \quad (\text{A-12})$$

としたときの $\chi_1$ ,  $\chi_3$ を計算すると,

$$\chi_1 = \frac{N\chi_0}{1 - nN\chi_0} \quad (\text{A-13})$$

$$\chi_3 = \frac{N}{(1-nN\chi_0)^4} \left[ \chi_\gamma^{(3)} + 2G^\gamma \frac{(\chi_\gamma^{(2)})^2}{(1-\chi_\gamma G^\gamma)} \right] ; \left( G^\gamma = \frac{N(B^\gamma)^2}{C_0^\gamma} + K^\gamma \right) \quad (\text{A-14})$$

となる。ここで、 $\chi_0$ ,  $\chi_\gamma^{(3)}$ はそれぞれ結晶場だけを考える（四重極の効果は考えない）ときの1st及び3rd orderの帯磁率である。また、 $\chi_\gamma$ は歪み感受率、 $\chi_\gamma^{(2)}$ はquadrupolar field susceptibilityと呼ばれる量で、これら4つの感受率は零磁場における結晶場の波動関数が分かっているならば、それから計算される量である。具体的な表式は文献[15]を参照されたい。したがって、 $\chi_1$ に入ってくるパラメータは磁気モーメント間の交換相互作用を表わす $n$ であり、 $\chi_3$ に入ってくるのは $n$ のほかに、四重極-歪み相互作用の結合定数 $B$ と四重極モーメント間の相互作用の定数 $K$ から成るパラメータ $G$ である。

次に、磁場を[111]方向にかけたときについて簡単に述べる。[100]を $z$ 軸にとり、磁場を[111]方向にかけたときには0でないのは、

$$\langle J_x \rangle = \langle J_y \rangle = \langle J_z \rangle = -\frac{M}{\sqrt{3}Ng\mu_B}$$

$$\langle P_{xy} \rangle = \langle P_{yz} \rangle = \langle P_{zx} \rangle = P$$

$$\varepsilon_1^\varepsilon = \varepsilon_2^\varepsilon = \varepsilon_3^\varepsilon = \varepsilon^\varepsilon$$

である。したがって、ハミルトニアンはつぎのようになる。

$$\begin{aligned} H^\varepsilon = & N[H_{\text{CEF}} + \frac{1}{\sqrt{3}}g\mu_B(H+nM)(J_x+J_y+J_z) \\ & - (B^\varepsilon\varepsilon^\varepsilon + K^\varepsilon P)(P_{xy}+P_{yz}+P_{zx})] \\ & + \frac{1}{2}nM^2 + \frac{3}{2}NK^\varepsilon P^2 + \frac{3}{2}C_0^\varepsilon(\varepsilon^\varepsilon)^2 \end{aligned} \quad (\text{A-15})$$

ここで[111]を $z$ 軸にとると、

$$\frac{1}{\sqrt{3}}(J_x+J_y+J_z) \rightarrow J_z$$

$$(P_{xy}+P_{yz}+P_{zx}) \rightarrow \frac{1}{2}O_2^0$$

という置き換えが成立する。従って、この新しい座標系でのハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} H^{\varepsilon'} = & N[H_{\text{CEF}}' + \frac{1}{\sqrt{3}}g\mu_B(H+nM)J_z - \frac{1}{2}(B^\varepsilon\varepsilon^\varepsilon + K^\varepsilon P)O_2^0] \\ & + \frac{1}{2}nM^2 + \frac{3}{2}NK^\varepsilon P^2 + \frac{3}{2}C_0^\varepsilon(\varepsilon^\varepsilon)^2 \end{aligned} \quad (\text{A-16})$$

となる。ここで $H_{\text{CEF}}'$ は[111]方向を $z$ 軸にとった結晶場ハミルトニアンである。このあとの展開は $Q$ が $P$ に変わったこと、 $\gamma$ が $\varepsilon$ に変わったことを除けば[100]方向の時と全く同じである。

## 参考文献

- [1] E.Bucher, K.Andres, F.J.di Salvo, J.P.Maita, A.C.Gossard, A.S.Cooperr and G.W.Hull Jr. ;Phys.Rev B11,500(1975)
- [2] P.Wachter ;Intermediate Valence and Heavy Fermions ,p71
- [3] M.Ribault, J.Flouquet, P.Haen, F.Lapierre, J.M.Mignot and F.Holtzberg ;Phys.Rev B45,1295(1980)
- [4] K.Andres, W.M.Walsh Jr., S.Darack, L.W.Rupp Jr. and L.D.Longinotti ;Solid State Commun. 27,825(1978)
- [5] F.Lapierre, P.Haen, B.Coqblin, M.Ribault and F.Holtzberg ;Physica B108,1351(1981)
- [6] A.Jayaramann ;Valence changes in compounds :Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths vol.2, p575
- [7] H.R.Ott and F.Hulliger ;Z.Phys.B-Condensed Matter 49,323(1983)
- [8] H.R.Ott, B.Luthi, P.S.Wang ;Valence Instabilities and related narrow band phenomena, Parks,R.(ed),p289 New York :Plenum Press 1977
- [9] Y.Lassailly, C.Vettier, F.Holtzberg, A.Benoit and J.Flouquet ;Solid State Commun. 52,717(1984)
- [10] E.Kaldis, E.Jilek and H.Spychiger ;Journal of the Less-Common Metals, 93,399(1983)
- [11] A.Oyamada ;Doctor Thesis, Tohoku University (1991)
- [12] T.Suzuki, A.Ochiai, H.Kitazawa, Y.S.Kwon, A.Oyamada, H.Shida, S.Ozeki, O.Nakamura, N.Tomonaga, Y.Haga, A.Omino and T.Kasuya ;The Science Report of the Tohoku Univ. Vol.11. No.2/3 (1990)175
- [13] 中村慎太郎 ;博士論文 (東北大学) 平成 3 年
- [14] P.Morin and D.Schmitt ;Phys.Rev.B23,5936(1981)
- [15] P.Morin and D.Schmitt ;Quadrupolar Interactions and magneto-elastic effects in rare-earth intermetallic compounds :Ferromagnetic Materials, Vol.5 edited by K.H.J.Buschow and E.P.Wohlfarth. Elsevier Science Publishers B.V.,1990
- [16] W.Buhrer, A.Furrer and P.Wachter ;Valence Instabilities (1982) p.103
- [17] B.Cornut, F.Holtzberg, T.Penny, S.Von Molnar ;J.Magn.Magn.Mat 15-18(1980)991
- [18] U.Walter ;Z.Phys.B-Condensed Matter 62,299(1986)

## 謝辞

このような興味深いテーマを与えて下さり、そして熱心にご指導下さった鈴木孝助教授に感謝します。特に、試料がなかなかできず、失敗ばかりしていた頃、先生の励ましがなかったらここまで到達できたかどうか分かりません。笠谷光男助教授、高木滋博士にはセミナー等を通じて有益な御指導、御助言をいただきました。志田博技官には試料作製に失敗する度に何度もるつぽを準備していただき大変お世話になりました。権容聖博士、大江洋一氏には貴重なアドバイスをいただきました。李徳新氏には試料作製に関しては一から懇切丁寧に指導していただき、大変お世話になりました。芳賀芳範氏には抵抗から比熱、磁化とほとんどすべての実験にわたって指導していただきました。その他にも研究室の皆様には様々な面でご協力いただき、心より感謝いたします。

科学計測研究所の後藤輝孝助教授をはじめ、中村慎太郎博士、森田憲吾氏、根本祐一氏には弾性定数の測定および解析について、大変お世話になりました。ここで重ねて感謝いたします。

最後に大学院で学ぶ機会を与えてくれた両親に心から感謝いたします。